

# METHOD FOR DEPOSITING FILM

Publication number: JP2000058485 (A)

Publication date: 2000-02-25

Inventor(s): MATSUDA TETSURO; KANEKO HISAFUMI +

Applicant(s): TOSHIBA CORP +

Classification:

- international: C23C18/16; C25D7/12; H01L21/288; H01L21/3205; C23C18/16; C25D7/12; H01L21/02; (IPC1-7): C23C18/16; H01L21/288; H01L21/3205

- European:

Application number: JP19980227112 19980811

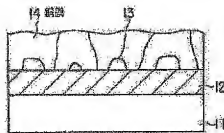
Priority number(s): JP19980227112 19980811

Also published as:

JP3461293 (B2)

Abstract of JP 2000058485 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high quality metal plating film having a large crystal grain size. SOLUTION: The method for depositing a film comprises a step for forming a first underlying part 12 of metal film having continuity on a substrate 11 to be processed, a step for forming a second underlying part 13 having discontinuity at least partially on the first underlying part using a metallic material, and a step for forming a metal plating film 14 on the substrate 11 to be processed where first and second underlying parts are formed.



Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58485

(P2000-58485A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	E 4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	B 4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/3205		H 0 1 L 21/88	B 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-227112

(22) 出願日 平成10年8月11日 (1998.8.11)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 松田 哲朗

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 金子 尚史

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴木 武彦 (外6名)

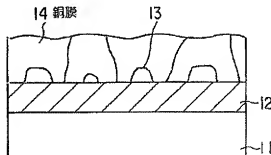
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶粒径が大きく良質の金属メッキ膜を得る。

【解決手段】 被処理基板11上に連続性を有する金属膜からなる第1の下地部12を形成する工程と、この第1の下地部上に金属材料を用いて少なくとも一部で不連続性を有する第2の下地部13を形成する工程と、第1及び第2の下地部が形成された被処理基板上にメッキ法によって金属メッキ膜14を形成する工程とを有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被処理基板上に連続性を有する金属膜からなる第1の下地部を形成する工程と、この第1の下地部に金属材料を用いて少なくとも一部で不連続性を有する第2の下地部を形成する工程と、前記第1及び第2の下地部が形成された被処理基板上にメッキ法によって金属メッキ膜を形成する工程とを有することを特徴とする成膜方法。

【請求項2】前記第2の下地部の金属材料は前記第1の下地部の金属材料に対して前記金属メッキ膜の析出が優先的に生じるものであることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】前記第2の下地部の金属材料と前記金属メッキ膜の金属材料は同一のものであることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項4】前記第2の下地部はスパッタリング法によって形成されることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項5】前記第2の下地部の不連続性は、予め表面に段差が形成された被処理基板上に金属材料を堆積することによって得られるものであることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項6】前記第1の下地部の金属と前記第2の下地部の金属とは前記金属メッキ膜を形成する前に少なくとも一部で合金反応を生じていることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項7】前記金属メッキ膜は電解メッキ法によって形成され、前記第1の下地部を電解メッキを行う際の電極として用いることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の金属配線等に用いる成膜方法、特にメッキプロセスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】メッキ法による金属膜形成において、連続性を有する金属膜を下地膜として用いその上にメッキを行うと、形成される金属膜は特に膜形成初期において下地膜の影響を強く受ける。

【0003】例えば、電解メッキによって銅成膜を行う場合、下地膜として窒化チタニウム膜を2000オングストローム形成すると、銅薄膜の膜厚が5000オングストロームの時点で銅の結晶粒径は1000オングストローム程度であり、良質の銅薄膜が得られない。この様にメッキ膜の結晶粒径が小さいのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、膜成長の初期段階で下地膜（この場合は窒化チタニウム膜）の表面に多量の成長核発生が起り、ここから一気にメッキ金属の成長が生じるため、互いの結晶成長が阻害されてメッキ膜の結晶粒

径が小さくなってしまいうためである。このような結晶粒径の小さなメッキ膜はその上のメッキ膜成長にまで影響を及ぼしていく。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来のメッキ方法では結晶粒径の小さな金属メッキ膜しか得られず、良質の金属メッキ膜を形成することが困難であった。本発明はこのような従来の課題に対してなされたものであり、結晶粒径が大きく良質の金属メッキ膜を得ることが可能な成膜方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る成膜方法は、被処理基板上に連続性を有する金属膜からなる第1の下地部を形成する工程と、この第1の下地部に金属材料を用いて少なくとも一部で不連続性を有する第2の下地部を形成する工程と、前記第1及び第2の下地部が形成された被処理基板上にメッキ法によって金属メッキ膜を形成する工程とを有することを特徴とする（請求項1）。

【0006】本発明によれば、不連続性を有する、言い換えると離散的に形成された第2の下地部が金属メッキ膜を形成する際の成長核として機能し、この成長核の部分から金属メッキ膜が優先的に成長する。したがって、この成長核の密度を制御することにより、結晶粒径の大きな金属メッキ膜を形成することが可能となり、例えば0.1乃至1ミクロン程度の金属メッキ膜を形成した場合に、良質のメッキ膜を得ることが可能となる。

【0007】離散的に形成された第2の下地部を金属メッキ膜を形成する際の成長核とする観点から、第2の下地部の金属材料は第1の下地部の金属材料に対して金属メッキ膜の析出が優先的に生じるものであることが好ましい（請求項2）。特に、第2の下地部の金属材料と金属メッキ膜の金属材料が同一のものであることが好ましい（請求項3）。これは、金属メッキ膜を構成する金属の格子定数などの結晶状態が第2の下地部と同一もしくは近似している場合には、金属メッキ膜の結晶性や純度などを向上させることが可能なためである。実際に格子定数の大きく異なる金属を第2の下地部として用いた場合、金属メッキ膜の比抵抗が高くなり、面内でのばらつきも大きなものとなってしまふ。

【0008】また、第2の下地部を不連続的に（離散的に）形成する方法としては、第2の下地部をスパッタリング法によって形成する方法があげられる（請求項4）。また、予め表面に段差が形成された被処理基板上に金属材料を堆積することにより、段差部での成膜の不連続性によって第2の下地部を離散的に形成することも可能である（請求項5）。

【0009】また、第1の下地部の金属と第2の下地部の金属とが金属メッキ膜を形成する前に少なくとも一部

で合金反応を生じているようにしてもよい(請求項6)。このように両金属間で合金反応が生じていると両金属間で強い密着性が得られ、信頼性の高い膜形成を行うことができる。

【0010】なお、金属メッキ膜を形成するメッキ法としては、電解メッキ法、無電解メッキ法、置換メッキ法等があげられるが、特に電解メッキ法はいは無電解メッキ法を用いることが好ましい。電解メッキ法によって金属メッキ膜を形成する場合には、第1の下地部を電極として用いるようにしてもよい(請求項7)。

【0011】

【発明の実施形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

(実施形態1) 以下、第1の実施形態として、無電解メッキによる銅薄膜の形成について図1乃至図3を参照して説明する。

【0012】まず、図1に示すように、所望のデバイスが形成されたシリコン基板11上に第1の下地部として窒化タンタル膜12を2000オングストローム形成する。膜の形成に際しては、コリメータを用いたスパッタリング法により、タンタルのターゲットをアルゴンと窒素ガス雰囲気中でスパッタする。窒化タンタル膜12は、基板11上で一様に連続膜として形成される。

【0013】次に、第2の下地部として銅13をスパッタリング法によって形成する。形成に際しては、基板を400℃まで加熱し低い成膜速度で短時間のスパッタを行い、平均膜厚で10オングストローム程度の銅を形成する。実際には窒化タンタル膜上の銅は表面張力で凝集を起こして島状となっていることが、電子顕微鏡による表面観察によって確認されている。

【0014】この状態で、図3に示すように、メッキ槽21内のメッキ液22中に上記の基板23を浸漬する。メッキ液としては、硫酸銅水溶液をベースとしホルマリンを還元剤としたものを用いる。銅メッキは窒化タンタル膜12よりも銅の不連続膜13上に優先的に成長することから、膜成長後は実質的に不連続膜の銅13のみとなり、近隣の成長粒子との間で衝突が起きにくい。その結果、図2に示すように、きわめて大粒径(1000から2500オングストローム)の銅膜14を成長させることができる。

【0015】このようにして成膜した銅メッキ膜は、デバイスの配線などとして利用されるが、信頼性に富み比抵抗も低く良質なものであった。一般に大粒径の薄膜はこのような良質なものとなることが多い。また、窒化タンタル膜12上に不連続膜の銅13を形成せずにメッキを行った場合、膜の密着強度が著しく低かったが、スパッタリング法によって形成した不連続膜の銅13を介在させることで、密着性の向上も同時に達成することができた。

【0016】(実施形態2) 以下、第2の実施形態とし

て、電解メッキによる銅薄膜の形成について図4乃至図6を参照して説明する。

【0017】まず、図4に示すように、所望のデバイスを形成したシリコン基板31上に第1の下地部として銀膜32を1000オングストローム形成する。膜の形成に際しては、銀のターゲットをアルゴンガス雰囲気中でスパッタリングして成膜する。この銀膜32は基板31上で一様に連続膜として形成されている。この連続膜は、電解メッキの際に基板に電位をかけるための導電膜として機能する。

【0018】次に、第2の下地部としてパラジウム33をスパッタリング法によって形成する。形成に際しては、低い成膜速度で短時間のスパッタを行い、平均膜厚で20オングストローム程度のパラジウムを形成する。実際には銀膜上のパラジウムは不連続で島状となっていることが、電子顕微鏡による表面観察によって確認されている。さらに、500℃で60分、真空中でアニールすると、銀膜32とパラジウム33の一部は合金化(固溶体形成)し、強い密着性が得られる。

【0019】その後、図6に示すように、メッキ槽41内のメッキ液42(硝酸銀溶液をベースにしたメッキ液)中に上記の基板43を浸漬する。また、基板43に対向して陽極となる銀プレート44も浸漬する。この状態で、電源45により基板43にマイナス電位、銀プレート44にプラス電位を印加して電流を流す(電流密度0.1アンペア/平方センチメートル)。このようにして銀の電解メッキを開始すると、パラジウム33が存在する箇所では触媒的活性化によって銀の析出が優先的に起きる。そのため、近隣の成長粒子との間で衝突が起きにくくなる。その結果、図5に示すように、きわめて大粒径(5000から20000オングストローム)の銀膜35を成長させることができた。

【0020】(実施形態3) 次に、第3の実施形態について図7を参照して説明する。本実施形態は、基板の表面形状(表面段差)を利用して第2の下地部となる不連続膜を形成するものである。

【0021】図7では、所望のデバイスが形成されたシリコン基板51上に溝53や孔54を有する絶縁膜52が形成されており、このような構造に対して、第1の下地部として窒化タンタル膜55をCVD法(気相成長法)によって形成する。CVD法では、基板表面に段差があっても十分に連続的な膜を形成することが可能である。これは、CVD法の成膜メカニズムによるものであり、CVD法では基板表面でガス種が熱分解して膜形成が行われるために、段差に対する良好な被覆性が得られる。

【0022】その後、第2の下地部として銅56をスパッタリング法により形成する。スパッタリング法は、金属ターゲットから基板表面に直線的に被スパッタ分子が飛来するため、溝53や孔54に対しては十分な段差被覆性が得られない。そのため、溝や孔の側壁や底部では

図に示すように不連続膜となる。このようにして不連続な第2の下地部を形成した後、電気メッキ或いは無電解メッキにより銅膜等(図示せず)を形成すれば、第1及び第2の実施形態で示したのと同様に、結晶粒径の大きなメッキ膜を形成することができる。

【0023】以上本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、不連続的に形成された下地が金属メッキ膜を形成する際の成長核として機能し、この成長核の部分から金属メッキ膜を優先的に成長させることができる。したがって、この成長核の密度を制御することにより、結晶粒径の大きな金属メッキ膜を形成することができ、良質のメッキ膜を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態の製造工程の一部を示した図であり、無電解メッキ法によって金属メッキを行う時の一例を示した図。

【図2】本発明の第1の実施形態の製造工程の一部を示した図であり、無電解メッキ法によって金属メッキを行う時の一例を示した図。

【図3】本発明の第1の実施形態における無電解メッキ工程について示した図。

【図4】本発明の第2の実施形態の製造工程の一部を示した図であり、電解メッキ法によって金属メッキを行う時の一例を示した図。

【図5】本発明の第2の実施形態の製造工程の一部を示した図であり、電解メッキ法によって金属メッキを行う

時の一例を示した図。

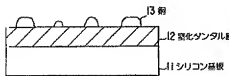
【図6】本発明の第2の実施形態における電解メッキ工程について示した図。

【図7】本発明の第3の実施形態について示した図であり、表面段差を利用して金属メッキを行う時の一例を示した図。

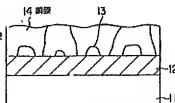
【符号の説明】

- 11…シリコン基板
- 12…窒化タンタル膜
- 13…銅
- 14…銅膜
- 21…メッキ槽
- 22…メッキ液
- 23…基板
- 31…シリコン基板
- 32…銀膜
- 33…パラジウム
- 34…合金部
- 35…銅膜
- 41…メッキ槽
- 42…メッキ液
- 43…基板
- 44…銀プレート
- 45…電源
- 51…シリコン基板
- 52…絶縁膜
- 53…溝
- 54…孔
- 55…窒化チタン
- 56…銅

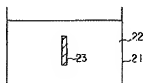
【図1】



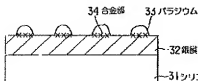
【図2】



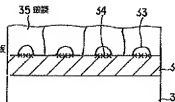
【図3】



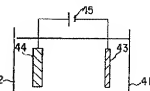
【図4】



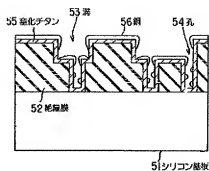
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA01 AA41 BA08 CA06 CA28

DA01 DB06 DB08

4M104 AA01 BB08 BB30 BB32 DD37

DD52 DD53

5F033 AA04 AA05 BA16 BA17 BA35

BA38